

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-025564

(43)Date of publication of application : 25.01.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/96

H01M 4/88

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 2000-204718

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 06.07.2000

(72)Inventor : TAKEBE YASUO  
HOSAKA MASATO  
GYOTEN HISAAKI  
UCHIDA MAKOTO  
NIKKURA JUNJI  
HADO KAZUHITO  
KANBARA TERUHISA

## (54) HIGH POLYMER MOLECULE ELECTROLYTE FUEL CELL AND ITS MANUFACTURING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a solid high polymer molecule electrolyte fuel cell and its manufacturing method having a cell characteristics of high efficiency in which a catalyst can be used effectively by covering a catalyst carrying carbon with a conductive polymer in an electrode catalyst layer, by tying up the dispersed catalyst carrying carbon on to each other, and by forming a continuous electronic conduction path.

**SOLUTION:** In the fuel cell having the solid polymer electrolyte film and a pair of electrodes having the catalyst layer which sandwiches the solid polymer electrolyte film, the catalyst layer has the catalyst-holding carbon, the solid polymer electrolyte, and a conductive polymer which is polymerized with at least one sort of monomers chosen from pyrrole, thiophene, aniline, di-halogenized benzene, di-halogenized thiophene, and di-halogenized pyridine.

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A fuel cell possessing solid polyelectrolyte membrane and an electrode of a couple which has the catalyst bed which sandwiched said solid polyelectrolyte membrane characterized by comprising the following.

This catalyst bed is catalyst support carbon.

A polymer electrolyte.

A conductive polymer which polymerized at least one sort of monomers chosen from pyrrole, a thiophene, aniline, dihalogen-ized benzene, a dihalogen-ized thiophene, and dihalogen-ized pyridine.

[Claim 2]The polyelectrolyte type fuel cell according to claim 1, wherein a conductive polymer carries out the graft polymerization of the monomer.

[Claim 3]A manufacturing method of the polyelectrolyte type fuel cell according to claim 1 or 2 characterized by comprising the following.

At least one sort of monomers chosen from pyrrole, a thiophene, aniline, dihalogen-ized benzene, a dihalogen-ized thiophene, and dihalogen-ized pyridine.

A polymer electrolyte.

A process of forming an electrode by depositing, applying or transferring a mixture which has a mixture containing catalyst support carbon and generated chemical polymerization or a process which carries out electrolytic polymerization for it by said polymerization on a porous electrode, and pinching solid polyelectrolyte membrane by said electrode.

[Claim 4]A manufacturing method of the polyelectrolyte type fuel cell according to claim 1 or 2 characterized by comprising the following.

At least one sort of monomers chosen from pyrrole, a thiophene, aniline, dihalogen-ized benzene, a dihalogen-ized thiophene, and dihalogen-ized pyridine.

A polymer electrolyte.

A process of pinching said solid polyelectrolyte membrane which formed a catalyst bed by

applying or transferring a mixture which has a mixture containing catalyst support carbon and generated chemical polymerization or a process which carries out electrolytic polymerization for it by said polymerization on solid polyelectrolyte membrane, and formed a catalyst bed with a porous electrode.

[Claim 5]A manufacturing method of the polyelectrolyte type fuel cell according to claim 1 or 2 characterized by comprising the following.

A process of creating an electrode with a catalyst bed by forming a catalyst bed which has catalyst support carbon on a porous electrode.

Pyrrole, a thiophene, aniline, dihalogen-ized benzene, a dihalogen-ized thiophene, A process which deposits a conductive polymer which is a polymer of said monomer on said electrode by dipping said electrode with a catalyst bed in a solution containing at least one sort of monomers chosen from dihalogen-ized pyridine, and carrying out electrolytic polymerization to it in said solution.

A process of pinching solid polyelectrolyte membrane by said electrode which deposited a conductive polymer.

[Claim 6]A manufacturing method of the polyelectrolyte type fuel cell according to claim 1 or 2 characterized by comprising the following.

At least one sort of monomers chosen from pyrrole, a thiophene, aniline, dihalogen-ized benzene, a dihalogen-ized thiophene, and dihalogen-ized pyridine.

They are chemical polymerization or a process which carries out electrolytic polymerization about a mixture containing an ion-exchange resin precursor.

A process of changing said ion-exchange resin precursor into ion-exchange resin by hydrolyzing a mixture generated by said polymerization.

A process of applying or transferring said mixture on spreading, transfer, or a porous electrode on solid polyelectrolyte membrane, and a process of pinching said solid polyelectrolyte membrane which joined said mixture with a porous electrode.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a polyelectrolyte type fuel cell and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art]In the electrode which is a component of a polyelectrolyte type fuel cell, the size of the area of what is called a three-phase zone which the fine pores used as the supply route of reactant gas, the solid polymer electrolyte of hydrogen ion conductivity, and the electrode material that is electronic conductors form is one of the important factors which influence the discharging performance of a cell.

[0003]In order to increase this three-phase zone conventionally, the trial which gives the layer to which mixture dispersion of an electrode material and the solid polymer electrolyte was carried out to the interface of a film and a porous electrode has been made. For example, with the art of a statement, to JP,62-61118,B and JP,62-61119,B. The mixture of the solution which distributed the solid polymer electrolyte, and a catalyst compound is applied on solid polymer membrane, and after carrying out a hotpress to an electrode material, the method of returning a catalyst compound or the method of plastering after reduction and performing a hotpress is proposed.

[0004]In JP,2-48632,B, after molding a porous electrode, the solution which distributed ion-exchange membrane resin on the electrode is sprinkled, and the method of carrying out the hotpress of this electrode and ion-exchange membrane is proposed. In the powder which covered the solid polymer electrolyte with JP,3-184266,A on the polymer resin surface, and JP,3-295172,A, the method of mixing the powder of a solid polymer electrolyte in an electrode is proposed. In JP,5-36418,A, the method of mixing a solid polymer electrolyte, a catalyst, the end of carbon powder, and a fluoro-resin, and forming and using as an electrode is proposed.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, when a solid polymer electrolyte is

distributed or applied to an electrode material, some electrode materials will be coated with a polymer electrolyte, the electric interengagement of comrades is disconnected in the end of carbon powder the catalyst was supported, and there is a problem that the capacity factor of a catalyst falls.

[0006] Since the electric interengagement of comrades is cut by the moisture under fuel cell operation, and diffusion of gas in the end of carbon powder and the capacity factor of a catalyst falls the end of carbon powder the catalyst was supported for detailed particles, there is a problem that the voltage of a cell falls temporally.

[0007] By this invention's solving the above-mentioned technical problem, and securing the electric interengagement of comrades in the end of carbon powder the catalyst was supported, the reaction surface product inside an electrode is increased and it aims at providing a polymer electrolyte fuel cell which demonstrates higher performance, and a manufacturing method for the same.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention may solve the above technical problem, a polyelectrolyte type fuel cell of this invention is characterized by that a fuel cell possessing solid polyelectrolyte membrane and an electrode of a couple which has the catalyst bed which sandwiched said solid polyelectrolyte membrane comprises:

This catalyst bed is catalyst support carbon.

Polymer electrolyte.

A conductive polymer which polymerized at least one sort of monomers chosen from pyrrole, a thiophene, aniline, dihalogen-ized benzene, a dihalogen-ized thiophene, and dihalogen-ized pyridine.

[0009] As for a polyelectrolyte type fuel cell of this invention, a conductive polymer carried out the graft polymerization of the monomer.

[0010] A manufacturing method of the above-mentioned polyelectrolyte type fuel cell this invention is characterized by that comprises the following.

At least one sort of monomers chosen from pyrrole, a thiophene, aniline, dihalogen-ized benzene, a dihalogen-ized thiophene, and dihalogen-ized pyridine.

Polymer electrolyte.

A process of forming an electrode by depositing, applying or transferring a mixture which has a mixture containing catalyst support carbon and generated chemical polymerization or a process which carries out electrolytic polymerization for it by said polymerization on a porous electrode, and pinching solid polyelectrolyte membrane by said electrode.

[0011] A manufacturing method of the polyelectrolyte type fuel cell according to claim 1 or 2 this invention is characterized by that comprises the following.

At least one sort of monomers chosen from pyrrole, a thiophene, aniline, dihalogen-ized benzene, a dihalogen-ized thiophene, and dihalogen-ized pyridine.

Polymer electrolyte.

A process of pinching said solid polyelectrolyte membrane which formed a catalyst bed by applying or transferring a mixture which has a mixture containing catalyst support carbon and generated chemical polymerization or a process which carries out electrolytic polymerization for it by said polymerization on solid polyelectrolyte membrane, and formed a catalyst bed with a porous electrode.

[0012]A manufacturing method of the polyelectrolyte type fuel cell according to claim 1 or 2 this invention is characterized by that comprises the following.

A process of creating an electrode with a catalyst bed by forming a catalyst bed which has catalyst support carbon on a porous electrode.

Pyrrole, a thiophene, aniline, dihalogen-ized benzene, a dihalogen-ized thiophene, A process which deposits a conductive polymer which is a polymer of said monomer on said electrode by dipping said electrode with a catalyst bed in a solution containing at least one sort of monomers chosen from dihalogen-ized pyridine, and carrying out electrolytic polymerization to it in said solution.

A process of pinching solid polyelectrolyte membrane by said electrode which deposited a conductive polymer.

[0013]A manufacturing method of the polyelectrolyte type fuel cell according to claim 1 or 2 this invention is characterized by that comprises the following.

At least one sort of monomers chosen from pyrrole, a thiophene, aniline, dihalogen-ized benzene, a dihalogen-ized thiophene, and dihalogen-ized pyridine.

They are chemical polymerization or a process which carries out electrolytic polymerization about a mixture containing an ion-exchange resin precursor.

A process of changing said ion-exchange resin precursor into ion-exchange resin by hydrolyzing a mixture generated by said polymerization.

A process of applying or transferring said mixture on spreading, transfer, or a porous electrode on solid polyelectrolyte membrane, and a process of pinching said solid polyelectrolyte membrane which joined said mixture with a porous electrode.

[0014]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, an embodiment of the invention is concretely described using an example.

[0015]

[Example](Example 1) The catalyst support carbon 2g (product TECmade from the Tanaka precious metals10E50E platinum support rate 50wt%), 2 g of pyrrole, the ion-exchange resin solution 2g (product made from Du-Pont Nafion5wt% alcohol solution), Carbon paper (Toray Industries TGP-H-120 360 mm of thickness) is dipped in the mixed liquor which consists of 10g of acetonitrile as a porous electrode, Said carbon paper was used as the

anode, the platinum board was dipped as the negative pole, the seal of approval of the direct current of 10V was carried out for 10 minutes, electrolytic polymerization was carried out, the catalyst bed which consists of catalyst support carbon, a polymer electrolyte, and a mixture of a conductive polymer on said electrode was deposited, and it was considered as the electrode with a catalyst bed. The amount of platinum on an electrode was about 0.3mg/cm<sup>2</sup>. The weight of the catalyst bed which deposited was about 2.0mg/cm<sup>2</sup>.

[0016]The ion-exchange membrane (product made from Du-Pont Nafion112) was pinched by 2 sets of this electrode, the hotpress was carried out for 10 minutes at 130 \*\*, and the electrode-film zygote (MEA) was obtained.

[0017]The MEA lineblock diagram of Example 1 was shown in drawing 1.

[0018]It examined by assembling the cell for fuel cell characteristic measurement (single cell) using said MEA. The single cell lineblock diagram of Example 1 was shown in drawing 2.

[0019]The temperature of the single cell was set as 75 \*\*, hydrogen gas was humidified in 80 \*\* of dew point to the negative-electrode side as an active material, air was humidified in 60 \*\* of dew point to 80% of the capacity factor, and the anode, it prepared to 40% of the capacity factor, and the spark test was done.

[0020]The current-voltage (I-V) curve of the single cell was shown in drawing 3. The cell voltage in 800 mA/cm<sup>2</sup> was shown in Table 1.

[0021]In Example 1, although pyrrole was used, even if it used a thiophene and aniline instead of pyrrole, the same result was obtained. When a thiophene was used, the result that it is better to make direct current voltage into about 15V was obtained.

[0022]

[Table 1]

800mA/cm<sup>2</sup>における電圧(mV)

実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例
632	632	593	630	565	530

[0023](Example 2) 50 ml of tetrahydrofuran solutions of 12.1 g of 2,5-dibromothiophenes were gradually dropped at the magnesium 1.22g, and it stirred at the room temperature for 1 hour. NiCl<sub>2</sub>(2,2'-bipyridine) 51mg was added to this, it heated, the tetrahydrofuran was refluxed, and chemical polymerization was carried out for 4 hours.

[0024]500 ml of ethyl alcohol was added to this, output was settled, precipitate was washed with dilute hydrochloric acid and ethyl alcohol, and the reddish brown conductive polymer was obtained.

[0025]Said conductive polymer 2g, the catalyst support carbon 2g (product TECmade from the Tanaka precious metals10E50E platinum support rate 50wt%), The ion-exchange resin solution 2g (product made from Du-Pont Nafion5wt% alcohol solution), The mixed liquor which consists of 2g (Daikin Industries make D-1) of PTFE dispersion was applied to

carbon paper (Toray Industries TGP-H-120 360 mm of thickness), and it heated for 10 minutes at 130 \*\*, and was considered as the electrode with a catalyst bed. The amount of platinum on an electrode was about 0.3mg/cm<sup>2</sup>.

[0026]The ion-exchange membrane (product made from Du-Pont Nafion112) was pinched by 2 sets of this electrode, the hotpress was carried out for 10 minutes at 130 \*\*, and the electrode-film zygote (MEA) was obtained.

[0027]The spark test was done like Example 1.

[0028]The current-voltage (I-V) curve of the single cell was shown in drawing 3. The cell voltage in 800 mA/cm<sup>2</sup> was shown in Table 1.

[0029]In Example 2, although the dibromothiophene was used, even if it used dibromobenzene, dibromopyridine, and diiodobenzene instead of the dibromothiophene, the same result was obtained.

[0030](Example 3) The conductive polymer was obtained like Example 2.

[0031]Said conductive polymer 2g, the catalyst support carbon 2g (product TECmade from the Tanaka precious metals10E50E platinum support rate 50wt%), Apply to a 50-micrometer-thick polypropylene film the mixed liquor which consists of the ion-exchange resin solution 2g (product made from Du-Pont Nafion5wt% alcohol solution) with a bar coder, and a catalyst bed is formed, It stuck on the ion-exchange membrane (product made from Du-Pont Nafion112), the hotpress was carried out for 10 minutes at 130 \*\*, the polypropylene film was stripped, and the catalyst bed was transferred on the ion-exchange membrane. The amount of platinum on an ion-exchange membrane was one side about 0.3mg/cm<sup>2</sup>.

[0032]2 g (Daikin Industries make D-1) of PTFE dispersion, the surface-active agent 1g (TritonX), The mixture of the carbon black powder 10g ( acetylene black made from electrochemistry) and the water 60g was applied to carbon paper (Toray Industries TGP-H-120 360 mm of thickness), and it heated at 350 \*\* for 2 hours, and was considered as the porous electrode.

[0033]Said ion-exchange membrane with a catalyst bed was pinched by 2 sets of this electrode, the hotpress was carried out for 10 minutes at 130 \*\*, and the electrode-film zygote (MEA) was obtained.

[0034]The spark test was done like Example 1.

[0035]The current-voltage (I-V) curve of the single cell was shown in drawing 3. The cell voltage in 800 mA/cm<sup>2</sup> was shown in Table 1.

[0036](Example 4) The catalyst support carbon 2g (product TECmade from the Tanaka precious metals10E50E platinum support rate 50wt%), The ion-exchange resin solution 2g (product made from Du-Pont Nafion5wt% alcohol solution) and the mixed liquor, \*\* and others, were applied to carbon paper (Toray Industries TGP-H-120 360 mm of thickness), and it heated for 10 minutes at 130 \*\*, and was considered as the electrode with a catalyst bed.

[0037]2 g of pyrrole, and Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> Said electrode was dipped in 2 g and the mixed liquor



of 50 g of acetonitrile as the anode, the platinum board was dipped as the negative pole, the seal of approval of the direct current of 5V was carried out for 10 minutes, electrolytic polymerization was carried out, and the conductive polymer was deposited on said electrode.

[0038]The ion-exchange membrane (product made from Du-Pont Nafion112) was pinched by 2 sets of this electrode, the hotpress was carried out for 10 minutes at 130 \*\*, and the electrode-film zygote (MEA) was obtained.

[0039]The spark test was done like Example 1.

[0040]The current-voltage (I-V) curve of the single cell was shown in drawing 3. The cell voltage in 800 mA/cm<sup>2</sup> was shown in Table 1.

[0041](Example 5) Mixed 5 g of ion-exchange resin precursors (XR resin made from Du-Pont), 5 g of thiophenes, the benzene 50g, 2 g of anhydrous salt-ized aluminum, and 1 g of anhydrous copper chlorides, it was made to react at 30 \*\* for 2 hours, and the graft polymerization of the thiophene was carried out to the ion-exchange resin precursor.

[0042]Add dilute hydrochloric acid, settled it, washed precipitate with dilute hydrochloric acid, it was made to boil in dilute hydrochloric acid for 5 hours, the ion-exchange resin precursor was hydrolyzed, and it changed into ion-exchange resin. Precipitate was washed with ethyl alcohol and polymers were obtained.

[0043]Said polymers 2g, the catalyst support carbon 2g (product TECmade from the Tanaka precious metals10E50E platinum support rate 50wt%), The mixed liquor which consists of the ion-exchange resin solution 2g (product made from Du-Pont Nafion5wt% alcohol solution) was applied to carbon paper (360 mm of Toray Industries TGP-H-120 thickness), and it heated for 10 minutes at 130 \*\*, and was considered as the electrode with a catalyst bed.

[0044]The ion-exchange membrane (product made from Du-Pont Nafion112) was pinched by 2 sets of this electrode, the hotpress was carried out for 10 minutes at 130 \*\*, and the electrode-film zygote (MEA) was obtained.

[0045]The spark test was done like Example 1.

[0046]The current-voltage (I-V) curve of the single cell was shown in drawing 3. The cell voltage in 800 mA/cm<sup>2</sup> was shown in Table 1.

[0047](Comparative example 1) The mixed liquor which consists of catalyst support carbon and an ion-exchange resin solution like Example 4 was applied to carbon paper, and it heated for 10 minutes at 130 \*\*, and was considered as the electrode with a catalyst bed.

[0048]The ion-exchange membrane (product made from Du-Pont Nafion112) was pinched by 2 sets of this electrode, the hotpress was carried out for 10 minutes at 130 \*\*, and the electrode-film zygote (MEA) was obtained.

[0049]The spark test was done like Example 1.

[0050]The current-voltage (I-V) curve of the single cell was shown in drawing 3. The cell voltage in 800 mA/cm<sup>2</sup> was shown in Table 1.

[0051]

[Effect of the Invention]In an electrode catalyst layer, a conductive polymer covers catalyst support carbon with this invention, This dispersed catalyst support carbon of each other is tied up, and a polymer electrolyte fuel cell which has the battery characteristic of high efficiency which can use a catalyst effectively by forming an electronic conduction course [ \*\*\*\* ], and a manufacturing method for the same are provided.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The sectional view showing the composition of MEA which is a component of the fuel cell of this invention

[Drawing 2]The sectional view showing the composition of the fuel cell of this invention

[Drawing 3]The graph which shows the cell-voltage curve in an example

[Description of Notations]

11 Solid polyelectrolyte membrane

12 Catalyst bed

13 Carbon paper

15 MEA

21 Separator

22 Gas passageway

23 Single cell

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

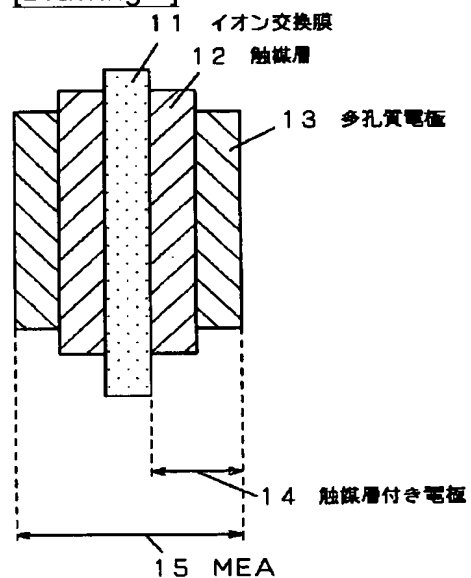
3.In the drawings, any words are not translated.

---

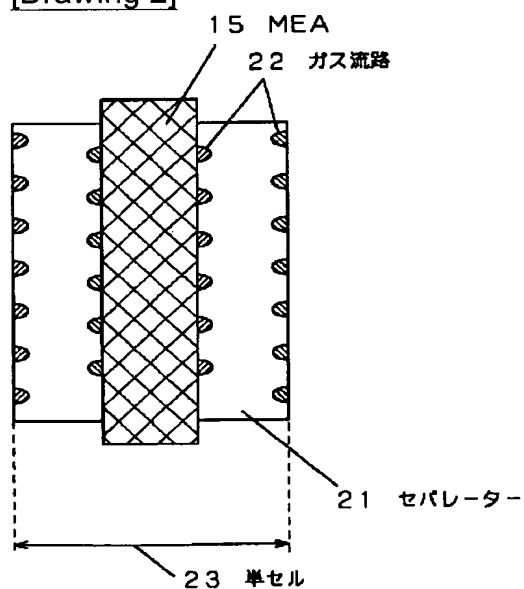
DRAWINGS

---

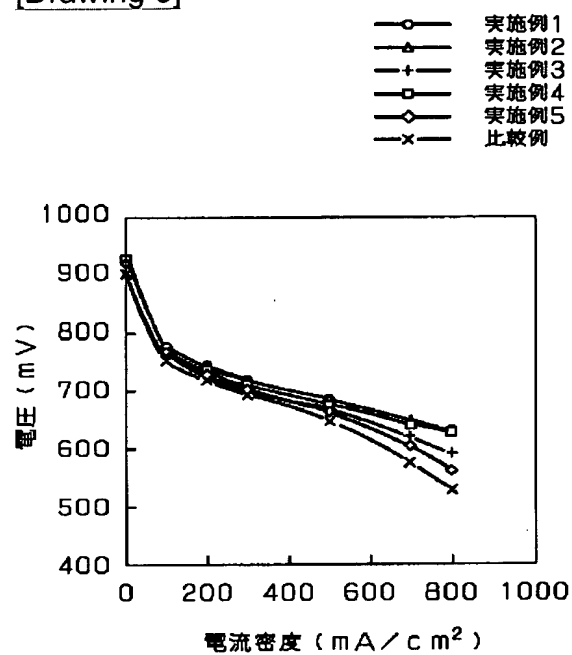
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-25564

(P2002-25564A)

(43) 公開日 平成14年1月25日 (2002.1.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
H 0 1 M	4/96	H 0 1 M	4/96 B 5 H 0 1 8
	4/88		4/88 K 5 H 0 2 6
	8/02		8/02 P
	8/10		8/10

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-204718 (P2000-204718)

(22) 出願日 平成12年7月6日 (2000.7.6)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 武部 安男

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 保坂 正人

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電極触媒層において導電性高分子が触媒担持カーボンを被覆し、分散した該触媒担持カーボンを互いに結びつけ、連続な電子伝導経路を形成することで有効に触媒を利用することが可能である、高い効率の電池特性を有する固体高分子型燃料電池、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 固体高分子電解質膜と、前記固体高分子電解質膜を挟んだ触媒層を有する一対の電極とを具備した燃料電池において、該触媒層は触媒担持カーボンと、高分子電解質と、ピロール、チオフェン、アニリン、ジハロゲン化ベンゼン、ジハロゲン化チオフェン、ジハロゲン化ピリジンから選ばれる少なくとも1種のモノマーを重合した導電性高分子とを有することを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体高分子電解質膜と、前記固体高分子電解質膜を挟んだ触媒層を有する一対の電極とを具備した燃料電池において、該触媒層は触媒担持カーボンと、高分子電解質と、ピロール、チオフェン、アニリン、ジハロゲン化ベンゼン、ジハロゲン化チオフェン、ジハロゲン化ピリジンから選ばれる少なくとも 1 種のモノマーを重合した導電性高分子とを有することを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

【請求項 2】 導電性高分子は、モノマーをグラフト重合したことを特徴とする請求項 1 記載の高分子電解質型燃料電池。

【請求項 3】 ピロール、チオフェン、アニリン、ジハロゲン化ベンゼン、ジハロゲン化チオフェン、ジハロゲン化ピリジンから選ばれる少なくとも 1 種のモノマーと、高分子電解質と、触媒担持カーボンとを含有した混合物を、化学重合または電解重合させる工程を有し、前記重合により生成した混合物を、多孔質電極上に析出、塗布または転写することで電極を形成し、前記電極で固体高分子電解質膜を挟む工程を有する請求項 1 または 2 記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項 4】 ピロール、チオフェン、アニリン、ジハロゲン化ベンゼン、ジハロゲン化チオフェン、ジハロゲン化ピリジンから選ばれる少なくとも 1 種のモノマーと、高分子電解質と、触媒担持カーボンとを含有した混合物を、化学重合または電解重合させる工程を有し、前記重合により生成した混合物を固体高分子電解質膜上に塗布もしくは転写することで触媒層を形成し、触媒層を形成した前記固体高分子電解質膜を多孔質電極で挟む工程を有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項 5】 多孔質電極上に触媒担持カーボンを有する触媒層を形成することで触媒層付き電極を作成する工程と、ピロール、チオフェン、アニリン、ジハロゲン化ベンゼン、ジハロゲン化チオフェン、ジハロゲン化ピリジンから選ばれる少なくとも 1 種のモノマーを含有した溶液に、前記触媒層付き電極を浸し、前記溶液中で電解重合することで前記電極上に前記モノマーの重合体である導電性高分子を析出させる工程と、導電性高分子を析出させた前記電極で固体高分子電解質膜を挟む工程とを有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項 6】 ピロール、チオフェン、アニリン、ジハロゲン化ベンゼン、ジハロゲン化チオフェン、ジハロゲン化ピリジンから選ばれる少なくとも 1 種のモノマーと、イオン交換樹脂前駆体とを含有した混合物を化学重合もしくは電解重合させる工程と、前記重合により生成した混合物を加水分解することで、前記イオン交換樹脂前駆体をイオン交換樹脂に変える工程と、前記混合物を固体高分子電解質膜上に塗布もしくは転写、または多孔

質電極上に塗布もしくは転写する工程と、前記混合物を接合した前記固体高分子電解質膜を多孔質電極で挟む工程とを有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高分子電解質型燃料電池及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 高分子電解質型燃料電池の構成要素である電極において、反応ガスの供給路となる細孔と、水素イオン導電性の固体高分子電解質と、電子導電体である電極材料とが形成する、いわゆる三相界面の面積の大小は、電池の放電性能を左右する重要な因子の 1 つである。

【0003】 従来、この三相界面を増大させるために、電極材料と固体高分子電解質とを混合分散させた層を、膜と多孔質電極の界面に付与する試みがなされてきた。例えば、特公昭 62-61118 号公報、特公昭 62-61119 号公報に記載の技術では、固体高分子電解質を分散した溶液と、触媒化合物との混合物を固体高分子膜上に塗着し、電極材料とホットプレスした後触媒化合物を還元する方法、もしくは還元後塗着しホットプレスを行う方法が提案されている。

【0004】 また、特公平 2-48632 号公報では、多孔質電極を成型後、電極上にイオン交換膜樹脂を分散した溶液を散布し、この電極とイオン交換膜とをホットプレスする方法が提案されている。さらに、特開平 3-184266 号公報では高分子樹脂表面に固体高分子電解質を被覆した粉末、特開平 3-295172 号公報では固体高分子電解質の粉末を電極中に混合する方法が提案されている。また、特開平 5-36418 号公報では、固体高分子電解質と触媒と炭素粉末とフッ素樹脂を混合し、成膜して電極とする方法が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、電極材料に固体高分子電解質を分散させたり、塗布したりすると、電極材料の一部が高分子電解質でコーティングされてしまい、触媒を担持した炭素粉末同士の電氣的接触が切断され、触媒の利用率が下がるという問題がある。

【0006】 また、触媒を担持した炭素粉末は、微細な粒子のため、燃料電池運転中の水分やガスの拡散により、炭素粉末同士の電氣的接触が切断され、触媒の利用率が下がるため、電池の電圧が経時的に低下するという問題がある。

【0007】 本発明は上記の課題を解決するもので、触媒を担持した炭素粉末同士の電氣的接触を確保することにより、電極内部の反応面積を増大させ、より高い性能を発揮する固体高分子型燃料電池、およびその製造方法を提供することを目的とする。

10

20

30

40

50

## 【0008】

【課題を解決するための手段】以上の課題を解決するために、本発明の高分子電解質型燃料電池は、固体高分子電解質膜と、前記固体高分子電解質膜を挟んだ触媒層を有する一対の電極とを具備した燃料電池において、該触媒層は触媒担持カーボンと、高分子電解質と、ピロール、チオフェン、アニリン、ジハロゲン化ベンゼン、ジハロゲン化チオフェン、ジハロゲン化ピリジンから選ばれる少なくとも1種のモノマーを重合した導電性高分子とを有することを特徴とする。

【0009】さらに、本発明の高分子電解質型燃料電池は、導電性高分子は、モノマーをグラフト重合したことを特徴とする。

【0010】また、本発明は、ピロール、チオフェン、アニリン、ジハロゲン化ベンゼン、ジハロゲン化チオフェン、ジハロゲン化ピリジンから選ばれる少なくとも1種のモノマーと、高分子電解質と、触媒担持カーボンとを含有した混合物を、化学重合または電解重合させる工程を有し、前記重合により生成した混合物を、多孔質電極上に析出、塗布または転写することで電極を形成し、前記電極で固体高分子電解質膜を挟む工程を有する、上記の高分子電解質型燃料電池の製造方法を提供する。

【0011】また、本発明は、ピロール、チオフェン、アニリン、ジハロゲン化ベンゼン、ジハロゲン化チオフェン、ジハロゲン化ピリジンから選ばれる少なくとも1種のモノマーと、高分子電解質と、触媒担持カーボンとを含有した混合物を、化学重合または電解重合させる工程を有し、前記重合により生成した混合物を固体高分子電解質膜上に塗布もしくは転写することで触媒層を形成し、触媒層を形成した前記固体高分子電解質膜を多孔質電極で挟む工程を有することを特徴とする請求項1または2記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法を提供する。

【0012】また、本発明は、多孔質電極上に触媒担持カーボンとを有する触媒層を形成することで触媒層付き電極を作成する工程と、ピロール、チオフェン、アニリン、ジハロゲン化ベンゼン、ジハロゲン化チオフェン、ジハロゲン化ピリジンから選ばれる少なくとも1種のモノマーを含有した溶液に、前記触媒層付き電極を浸し、前記溶液中で電解重合することで前記電極上に前記モノマーの重合体である導電性高分子を析出させる工程と、導電性高分子を析出させた前記電極で固体高分子電解質膜を挟む工程とを有することを特徴とする請求項1または2記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法を提供する。

【0013】また、本発明は、ピロール、チオフェン、アニリン、ジハロゲン化ベンゼン、ジハロゲン化チオフェン、ジハロゲン化ピリジンから選ばれる少なくとも1

種のモノマーと、イオン交換樹脂前駆体とを含有した混合物を化学重合もしくは電解重合させる工程と、前記重合により生成した混合物を加水分解することで、前記イオン交換樹脂前駆体をイオン交換樹脂に変える工程と、前記混合物を固体高分子電解質膜上に塗布もしくは転写、または多孔質電極上に塗布もしくは転写する工程と、前記混合物を接合した前記固体高分子電解質膜を多孔質電極で挟む工程とを有することを特徴とする請求項1または2記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法を提供する。

## 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、実施例を用いて具体的に説明する。

## 【0015】

【実施例】（実施例1）触媒担持カーボン2g（田中貴金属製TEC10E50E 白金担持率50wt%）、ピロール2g、イオン交換樹脂溶液2g（DuPont製 Nafion 5wt%アルコール溶液）、アセトニトリル10gからなる混合液に多孔質電極としてカーボンペーパー（東レ製TGP-H-120 膜厚360mm）を浸し、前記カーボンペーパーを陽極とし、白金板を陰極として浸し、10Vの直流を10分間印可して電解重合し、前記電極上に触媒担持カーボンおよび高分子電解質および導電性高分子の混合物からなる触媒層を析出させ、触媒層付き電極とした。電極上の白金量は、約0.3mg/cm<sup>2</sup>であった。析出した触媒層の重量は、約2.0mg/cm<sup>2</sup>であった。

【0016】この電極2組でイオン交換膜（DuPont製 Nafion 112）を挟み、130℃で10分間ホットプレスして電極-膜接合体（MEA）を得た。

【0017】図1に実施例1のMEA構成図を示した。

【0018】前記MEAを用い、燃料電池特性測定用セル（単セル）を組み立て試験を行った。図2に実施例1の単セル構成図を示した。

【0019】単セルの温度は75℃に設定し、活物質として負極側には水素ガスを露点80℃で加湿し、利用率80%、正極には空気を露点60℃で加湿し、利用率40%に調製し、放電試験を行った。

【0020】図3に単セルの電流-電圧（I-V）曲線を示した。また、表1に800mA/cm<sup>2</sup>における電池電圧を示した。

【0021】なお、実施例1では、ピロールを用いたが、ピロールの代わりにチオフェン、アニリンを用いても同様の結果が得られた。なお、チオフェンを用いた場合には、直流電圧を15V程度にした方が良い結果が得られた。

## 【0022】

## 【表1】

10

20

30

40



800mA/cm<sup>2</sup>における電圧(mV)

実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例
632	632	593	630	565	530

【0023】(実施例2) マグネシウム1.22gに2,5-ジブロモチオフェン12.1gのテトラヒドロフラン溶液50mlを徐々に滴下し、室温で一時間攪拌した。これにNiCl<sub>2</sub>(2,2'-bipyridine)51mgを加え、加熱し、テトラヒドロフランを還流させ、4時間化学重合させた。

【0024】これにエチルアルコール500mlを加えて生成物を沈殿させ、沈殿を希塩酸、エチルアルコールで洗い赤茶色の導電性高分子を得た。

【0025】前記導電性高分子2g、触媒担持カーボン2g(田中貴金属製TEC10E50E 白金担持率50wt%)、イオン交換樹脂溶液2g(DuPont製 Nafion 5wt%アルコール溶液)、PTFEディスパージョン2g(ダイキン工業製D-1)からなる混合液をカーボンペーパー(東レ製TGP-H-120 膜厚360mm)に塗布し、130℃で10分間加熱して、触媒層付き電極とした。電極上の白金量は、約0.3mg/cm<sup>2</sup>であった。

【0026】この電極2組でイオン交換膜(DuPont製 Nafion 112)を挟み、130℃で10分間ホットプレスして電極-膜接合体(MEA)を得た。

【0027】実施例1と同様に放電試験を行った。

【0028】図3に単セルの電流-電圧(I-V)曲線を示した。また、表1に800mA/cm<sup>2</sup>における電池電圧を示した。

【0029】なお、実施例2では、ジブロモチオフェンを用いたが、ジブロモチオフェンの代わりにジブロモベンゼン、ジブロモピリジン、ジヨードベンゼンを用いても同様の結果が得られた。

【0030】(実施例3) 実施例2と同様に導電性高分子を得た。

【0031】前記導電性高分子2g、触媒担持カーボン2g(田中貴金属製TEC10E50E 白金担持率50wt%)、イオン交換樹脂溶液2g(DuPont製 Nafion 5wt%アルコール溶液)からなる混合液を厚さ50μmのポリプロピレンフィルムにバーコーダーで塗布して触媒層を形成し、イオン交換膜(DuPont製 Nafion 112)に貼り付けて、130℃で10分間ホットプレスし、ポリプロピレンフィルムをはがし、イオン交換膜上に触媒層を転写した。イオン交換膜上の白金量は、片面約0.3mg/cm<sup>2</sup>であった。

【0032】PTFEディスパージョン2g(ダイキン工業製D-1)、界面活性剤1g(TritonX)、カーボンブラック粉末10g(電気化学製 アセチレンブラック)、水60gの混合物をカーボンペーパー(東レ製TGP-H-120 膜厚360mm)に塗布し、350℃で2時間加熱して、多孔質電極とした。

【0033】この電極2組で前記触媒層付きイオン交換膜を挟んで、130℃で10分間ホットプレスして電極-膜接合体(MEA)を得た。

【0034】実施例1と同様に放電試験を行った。

10 【0035】図3に単セルの電流-電圧(I-V)曲線を示した。また、表1に800mA/cm<sup>2</sup>における電池電圧を示した。

【0036】(実施例4) 触媒担持カーボン2g(田中貴金属製TEC10E50E 白金担持率50wt%)、イオン交換樹脂溶液2g(DuPont製 Nafion 5wt%アルコール溶液)、からなる混合液をカーボンペーパー(東レ製TGP-H-120 膜厚360mm)に塗布し、130℃で10分間加熱し、触媒層付き電極とした。

20 【0037】ピロール2g、Et<sub>4</sub>NC104 2g、アセトニトリル50gの混合液に前記電極を陽極として浸し、白金板を陰極として浸し、5Vの直流を10分間印可して電解重合し、前記電極上に導電性高分子を析出させた。

【0038】この電極2組でイオン交換膜(DuPont製 Nafion 112)を挟み、130℃で10分間ホットプレスして電極-膜接合体(MEA)を得た。

【0039】実施例1と同様に放電試験を行った。

【0040】図3に単セルの電流-電圧(I-V)曲線を示した。また、表1に800mA/cm<sup>2</sup>における電池電圧を示した。

30 【0041】(実施例5) イオン交換樹脂前駆体(DuPont製 XRレジン)5g、チオフェン5g、ベンゼン50g、無水塩化アルミニウム2g、無水塩化銅1gを混合し、30℃で2時間反応させ、イオン交換樹脂前駆体にチオフェンをグラフト重合させた。

【0042】希塩酸を加えて沈殿させ、沈殿を希塩酸で洗い、希塩酸中で5時間沸騰させ、イオン交換樹脂前駆体を加水分解してイオン交換樹脂に変えた。沈殿をエチルアルコールで洗って高分子を得た。

40 【0043】前記高分子2g、触媒担持カーボン2g(田中貴金属製TEC10E50E 白金担持率50wt%)、イオン交換樹脂溶液2g(DuPont製 Nafion 5wt%アルコール溶液)からなる混合液をカーボンペーパー(東レ製TGP-H-120 膜厚360mm)に塗布し、130℃で10分間加熱し、触媒層付き電極とした。

【0044】この電極2組でイオン交換膜(DuPont製 Nafion 112)を挟み、130℃で10分間ホットプレスして電極-膜接合体(MEA)を得た。

【0045】実施例1と同様に放電試験を行った。

50 【0046】図3に単セルの電流-電圧(I-V)曲線を示した。また、表1に800mA/cm<sup>2</sup>における電

池電圧を示した。

【0047】（比較例1）実施例4と同様に触媒担持カーボン、イオン交換樹脂溶液からなる混合液をカーボンペーパーに塗布し、130℃で10分間加熱し、触媒層付き電極とした。

【0048】この電極2組でイオン交換膜（DuPont製 Nafion112）を挟み、130℃で10分間ホットプレスして電極-膜接合体（MEA）を得た。

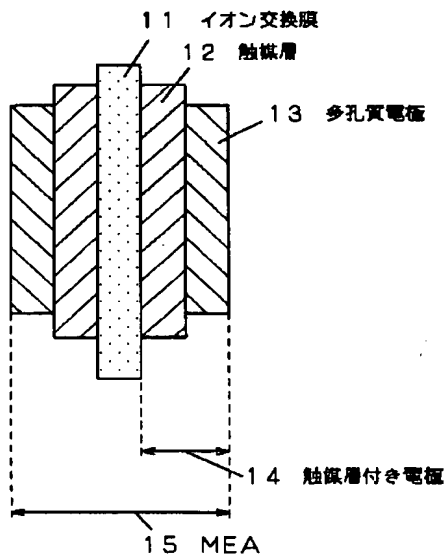
【0049】実施例1と同様に放電試験を行った。

【0050】図3に単セルの電流-電圧（I-V）曲線 10を示した。また、表1に800mA/cm<sup>2</sup>における電池電圧を示した。

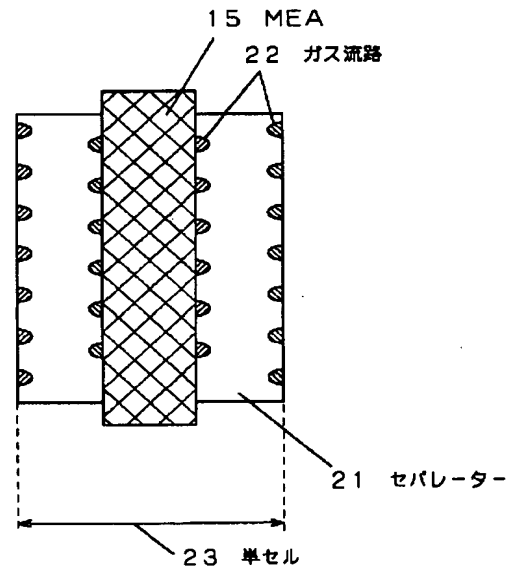
【0051】

【発明の効果】本発明により、電極触媒層において導電性高分子が触媒担持カーボンを被覆し、分散した該触媒担持カーボンを互いに結びつけ、連続な電子伝導経路を\*

【図1】



【図2】



\* 形成することで有効に触媒を利用することが可能である、高い効率の電池特性を有する固体高分子型燃料電池、およびその製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃料電池の構成要素であるMEAの構成を示した断面図

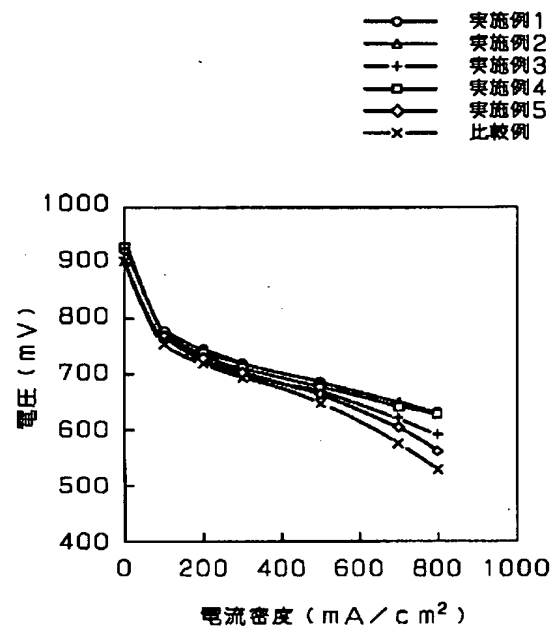
【図2】本発明の燃料電池の構成を示した断面図

【図3】実施例における電池-電圧曲線を示すグラフ

【符号の説明】

- 11 固体高分子電解質膜
- 12 触媒層
- 13 カーボンペーパー
- 15 MEA
- 21 セパレーター
- 22 ガス流路
- 23 単セル

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 行天 久朗  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 内田 誠  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 新倉 順二  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 羽藤 一仁  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 神原 輝壽  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB01 BB03  
BB05 BB06 BB07 BB08 BB13  
BB16 DD08 EE03 EE05 EE17  
EE19  
5H026 AA06 BB01 BB02 BB03 BB04  
BB10 CC03 CX04 CX05 EE02  
EE05 EE18 EE19